

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012239373

WPI Acc No: 1999-045481/199904

XRAM Acc No: C99-014329

Oxidation hair dye composition - containing heterocyclic oxidation base,  
coupler and oxydo- reductase type enzyme

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: MAUBRU M

Number of Countries: 083 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9855083	A1	19981210	WO 98FR913	A	19980506	199904 B
<b>FR 2763841</b>	A1	19981204	FR 976802	A	19970603	199904
AU 9876604	A	19981221	AU 9876604	A	19980506	199919
EP 988021	A1	20000329	EP 98924391	A	19980506	200020
			WO 98FR913	A	19980506	
CZ 9904267	A3	20000412	WO 98FR913	A	19980506	200026
			CZ 994267	A	19980506	
BR 9809532	A	20000725	BR 989532	A	19980506	200043
			WO 98FR913	A	19980506	
CN 1259039	A	20000705	CN 98805725	A	19980506	200052
JP 2000513748	W	20001017	WO 98FR913	A	19980506	200056
			JP 99501693	A	19980506	
HU 200002411	A2	20001228	WO 98FR913	A	19980506	200111
			HU 20002411	A	19980506	

Priority Applications (No Type Date): FR 976802 A 19970603

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9855083 A1 F 45 A61K-007/13

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU

CZ DE DK EE ES FI GB GE GH GM GW HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR

LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ

TM

TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR

IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

FR 2763841 A1 A61K-007/13

AU 9876604 A A61K-007/13 Based on patent WO 9855083

EP 988021 A1 F A61K-007/13 Based on patent WO 9855083

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LU MC NL PT SE

CZ 9904267 A3 A61K-007/13 Based on patent WO 9855083

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

BR 9809532 A A61K-007/13 Based on patent WO 9855083  
CN 1259039 A A61K-007/13  
JP 2000513748 W 37 A61K-007/13 Based on patent WO 9855083  
HU 200002411 A2 A61K-007/13 Based on patent WO 9855083

Abstract (Basic): WO 9855083 A

A ready for use composition for oxidation dyeing of keratinic fibres, especially human hair, comprises, in a suitable medium, a combination of at least one oxidation base (I) and at least one coupler (II), the (I) and/or (II) being selected from heterocyclic compounds with the exception of monocyclic pyridine compounds, at least one enzyme of the oxydo-reductase type with 2 electrons and at least one donor for the enzyme.

USE - The composition is useful for permanent dyeing of human hair.

ADVANTAGE - The compositions produce strong colours with little variation in shade along the whole length of the hair fibres; colours are resistant to light, weathering, washing; permanent waving, sweat and rubbing; the colouring system has good covering power for white hair; and the composition causes no decolourisation or physical degradation of the keratin fibres.

Dwg.0/0

Title Terms: OXIDATION; HAIR; DYE; COMPOSITION; CONTAIN; HETEROCYCLE;  
OXIDATION; BASE; COUPLE; REDUCTASE; TYPE; ENZYME

Derwent Class: D16; D21; E13

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): A61K-038/44

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): D08-B06; E06-A02E; E06-D01; E06-D05; E06-D08;  
E06-E02; E06-H; E07-D08; E07-D12; E26-A03

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* D011 D013 D021 D022 D023 D601 D700 D711 E440 G010 G100 H100 H101  
H102 H141 H142 H181 H182 H201 H211 H401 H402 H403 H404 H405 H441  
H481 H482 H483 H484 H541 L640 L699 M113 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240  
M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320  
M321 M322 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M383 M391 M392  
M412 M511 M520 M531 M540 M782 M903 M904 R023 W003 W030 W335 W526  
W541 9904-JHO01-K 9904-JHO01-M  
\*02\* D000 D022 D023 D140 H100 H102 H141 H401 H402 H403 H404 H405 H441  
H442 H481 H482 H483 H484 H541 H600 H602 H603 H641 M210 M211 M212  
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M240 M272 M273 M280 M281 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320  
M321 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M373 M391 M412 M511  
M520 M530 M540 M782 M903 M904 R023 W003 W030 W335 W526 W541  
9904-JHO02-K 9904-JHO02-M

Generic Compound Numbers: 9904-JHO01-K; 9904-JHO01-M; 9904-JHO02-K;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9904-JHO02-M  
?t 3/9/1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 763 841**

②① N° d'enregistrement national : **97 06802**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/13

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 03.06.97.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : MAUBRU MIREILLE.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 04.12.98 Bulletin 98/49.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE  
METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition prête à l'em-  
ploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et  
en particulier des fibres kératiniques humaines telles que  
les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la  
teinture, au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique,  
au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 élec-  
trons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzy-  
me, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette  
composition.

FR 2 763 841 - A1



## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un  
colorant d'oxydation hétérocyclique, au moins une enzyme de type oxydo-  
réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme,  
ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement  
15 bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases  
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à  
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de  
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases  
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces  
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents



extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être  
5 enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

15 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé de teindre les fibres kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des  
20 compositions comprenant un précurseur de colorant d'oxydation de type benzénique, en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour lesdites enzymes. Ces procédés de teinture, bien qu'étant mis en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à  
25 celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations moins puissantes.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans  
30 engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant au moins une base d'oxydation, au moins un coupleur, et

au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, la ou les bases d'oxydation et/ou le ou les coupleurs utilisés étant choisis parmi des composés hétérocycliques convenablement sélectionnés.

5

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques  
10 humaines telles que les cheveux, comprenant l'association d'au moins une base d'oxydation et d'au moins un coupleur, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, et que ladite base d'oxydation et/ou ledit coupleur est choisi parmi les composés  
15 hétérocycliques à l'exclusion des composés pyridiniques monocycliques.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations plus puissantes que celles obtenues avec des compositions tinctoriales contenant uniquement des colorants benzéniques en présence d'une  
20 enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons, et d'un donneur pour ladite enzyme, ce qui n'est pas le cas avec un système oxydant classique tel que le peroxyde d'hydrogène. Les colorations obtenues avec la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention présentent par ailleurs une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents  
25 atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres  
30 kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

5

Selon l'invention, l'oxydo-réductase à 2 électrons est de préférence choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier,  
10 l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

15

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

20

Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats également nécessaires au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

25 La nature du donneur (ou substrat) pour ladite enzyme varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol  
30 et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on

peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

Le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention représentent  
5 de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

Parmi les bases d'oxydation hétérocycliques utilisables dans la composition  
10 tinctoriale prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

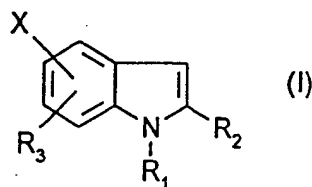
Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou  
15 japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide, ainsi que les dérivés pyrazolopyrimidiniques tels que la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-  
20 [1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-  
25 3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et  
30 leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets ou demandes de brevet DE 3 843 892, DE 4 133 957, DE 4 234 886, DE 4 234 887, FR 2 733 749, FR 2 735 685, WO 94/08969 et WO 94/08970, comme le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont présentes, la ou les bases d'oxydation hétérocycliques conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Parmi les coupleurs hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés indoliques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on plus particulièrement citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical mono- ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont l'amine est mono ou

$R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

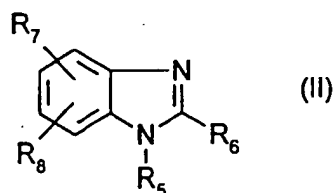
$R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyle ;

X représente un radical hydroxyle ou  $NHR_4$  dans lequel  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les composés indoliques de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy indole, le 6-hydroxy indole, le 7-amino indole, le 6-amino indole, le 7-hydroxy indole, le 7-éthyl 6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino indole, le 4-amino indole, le 6-hydroxy 1-méthyl indole, le 5,6-dihydroxy indole, le 4-hydroxy 1-N-méthyl indole, le 4-hydroxy 2-méthyl indole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxypropyl) indole, le 1-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 5-méthyl indole, le 1-N-( $\gamma$ -diméthylaminopropyl) 4-hydroxy indole, et leur sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés indoliniques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut particulièrement citer la 4-hydroxy indoline, la 6-hydroxy indoline, la 6-amino indoline, la 5,6-dihydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de benzimidazole utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

5  $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle,

$R_7$  représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

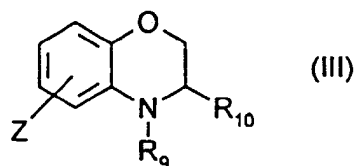
$R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1-C_4$  ;

sous réserve que :

- 10 - lorsque  $R_7$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,  
 - lorsque  $R_7$  occupe la position 4, alors  $R_8$  occupe la position 7,  
 - lorsque  $R_7$  occupe la position 5, alors  $R_8$  occupe la position 6.

Parmi les dérivés de benzimidazole de formule (II) ci-dessus, on peut plus  
 15 particulièrement citer le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le  
 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le  
 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le  
 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le  
 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le  
 20 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le  
 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs  
 sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de benzomorpholine utilisables à titre de coupleurs  
 25 hétérocycliques dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à  
 l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (III)  
 suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



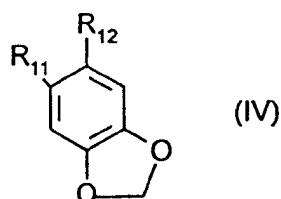
dans laquelle :

$R_9$  et  $R_{10}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

5     Z représente un radical hydroxyle ou amino.

Parmi les dérivés de benzomorpholine de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition  
10     avec un acide.

Parmi les dérivés de sésamol utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut particulièrement citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels  
15     d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_{11}$  désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl( $C_1-C_4$ )amino,  
20     monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino ou polyhydroxyalkyl( $C_2-C_4$ )amino,

$R_{12}$  désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ .

Parmi les dérivés de sésamol de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy  
25     4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.



Parmi les dérivés pyrazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et  
5 brevets suivants : FR 2 075 583, EP-A-119 860, EP-A-285 274, EP-A-244 160, EP-A-578 248, GB 1 458 377, US 3 227 554, US 3 419 391, US 3 061 432, US 4 500 630, US 3 725 067, US 3 926 631, US 5 457 210, JP 84/99437, JP 83/42045, JP 84/162548, JP 84/171956, JP 85/33552, JP 85/43659, JP 85/172982, JP 85/190779 ainsi que dans les publications suivantes : Chem.  
10 Ber. 32, 797 (1899), Chem. Ber. 89, 2550, (1956), J. Chem. Soc. Perkin trans I, 2047, (1977), J. Prakt. Chem., 320, 533, (1978) ; dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés pyrazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- 15 - le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- 20 - le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les dérivés pyrrolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5 256 526, EP-A-557 851, EP-A-578 248, EP-A-518 238,  
30 EP-A-456 226, EP-A-488 909, EP-A-488 248, et dans les publications suivantes :  
- D.R. Liljegren Ber. 1964, 3436 ;  
- E.J. Browne, J.C.S., 1962, 5149 ;

- P. Magnus, J.A.C.S., 1990, 112, 2465 ;
- P. Magnus, J.A.C.S., 1987, 109, 2711 ;
- Angew. Chem. 1960, 72, 956 ;
- et Rec. Trav. Chim. 1961, 80, 1075 ; dont les enseignements font partie
- 5 intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés pyrrolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 10 - le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés imidazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus

15 particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5,441,863 ; JP 62-279 337 ; JP 06-236 011 et JP 07-092 632, dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

- 20 A titre de dérivés imidazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :
- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
  - le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet suivante : EP-A-304001 dont l'enseignement fait partie

intégrante de la présente demande.

30

A titre de dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut tout particulièrement citer :

- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,

- le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - 5 - 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de pyrazolin-3,5-diones utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à  
10 l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : JP 07-036159, JP 07-084348 et US 4 128 425, et dans les publications suivantes :

- L. WYZGOWSKA, Acta. Pol. Pharm. 1982, 39 (1-3), 83.
- E. HANNIG, Pharmazie, 1980, 35 (4), 231
- 15 - M. H. ELNAGDI, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (6), 1830, 1973
- G. CARDILLO, Gazz. Chim. Ital. 1966, 96, (8-9), 973.

dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés de pyrazolin-3,5-diones, on peut tout particulièrement citer :

- 20 - la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,
  - la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à  
25 l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 325 375 dont l'enseignement fait partie intégrante de la présente demande.

30 Parmi les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctorial prête à l'emploi conforme à

l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demandes de brevet JP 07 244 361 et dans J. Heterocycl. Chem. 16, 13, (1979).

Parmi les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques et S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques  
5 utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les documents suivants :

- JP 07 09 84 89 ;
- Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 ;
- 10 - J. Prakt. Chem., 318, 1976, p. 12 ;
- Indian J. Heterocycl. Chem. 1995, 5 (2), p. 135 ;
- Acta. Pol. Pharm. 1995, 52 (5), 415 ;
- Heterocycl. Commun. 1995, 1 (4), 297 ;
- Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 1994, 327 (12), 825.

15

Lorsqu'ils sont présents ce ou ces coupleurs hétérocycliques représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres bases d'oxydation et/ou d'autres coupleurs et/ou d'autres colorants comme par exemple des colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

25

Parmi les bases d'oxydation pouvant être présentes à titre additionnel dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les orthophénylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, et leurs  
30 sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

5

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale conforme prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

15

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

20

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique,

25

on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits

30

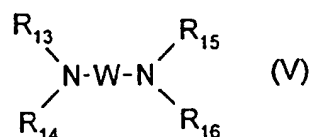
analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

- 5 Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 2 électrons ne soit pas altérée. Il est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres  
10 kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique,  
15 l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les  
20 hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>,  
25 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la  
30 teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques,

non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons  
5 utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

10

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions  
15 envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser  
20 une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation et la ou les oxydo-réductases à 2 électrons sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

25

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

30

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour

développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

5 Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une  
10 composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation hétérocyclique telle que définie précédemment et/ou au moins un coupleur hétérocyclique tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au  
15 moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont  
20 un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

25

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.



## EXEMPLES

EXEMPLES 1 ET 2 COMPARATIFS

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1 (*)	2
Paraphénylènediamine (base d'oxydation benzénique)	0,324	-
Sulfate de 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	-	0,714
Résorcine (couleur benzénique)	0,33	0,33
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5	1,5
Acide urique	1,5	1,5
Support de teinture commun (**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(\*) Exemple ne faisant pas partie de l'invention

- 10 (\*\*): Support de teinture commun :

- Ethanol 10,0 g
- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination JAGUAR HP 60 par la société MAYHALL 0,8 g
- 15 - Alkyl ( $C_8-C_{10}$ ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium (0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC 8,0 g
- Monoéthanolamine q.s. pH = 9,5

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus contient la même quantité molaire de chacune des bases d'oxydation, à savoir  $3.10^{-3}$  mole.

5

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

10

La couleur des mèches a été ensuite évaluée avant et après la coloration dans le système MUNSSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA de façon à déterminer la puissance des colorations obtenues avec chacune des compositions décrites ci-dessus.

15

La différence entre la couleur de la mèche avant la teinture et la couleur de la mèche après la teinture a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$\Delta E = 0,4 C_0 \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$$

20

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

Dans cette formule,  $\Delta E$  représente la différence de couleur entre deux mèches,  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta C$  représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et  $C_0$  représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

25

La puissance de la coloration ( $\Delta E$ ) est d'autant plus importante que le chiffre indiqué est élevé.

30

Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant la teinture	Couleur des cheveux après la teinture	Puissance de la coloration			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
1 (*)	3,2 Y 5,0 / 1,6	3,2 Y 3,6 / 2,2	0	1,4	0,6	10,2
2	3,2 Y 5,0 / 1,6	8,3 R 3,7 / 2,9	14,9	1,3	1,3	21,2

(\*) : Exemple ne faisant pas partie de l'invention.

Ces résultats montrent qu'en présence du système oxydant Uricase/Acide urique, la composition tinctoriale prête à l'emploi de l'exemple 1 ne faisant pas partie de l'invention car ne contenant pas de colorant d'oxydation hétérocyclique conduit à une coloration nettement moins puissante que la composition tinctoriale prête à l'emploi de l'exemple 2 conforme à l'invention et qui contient au moins un composé hétérocyclique, à savoir une base d'oxydation hétérocyclique qui est la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine.

#### EXEMPLES 3 ET 4 COMPARATIFS

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	3 (*)	4 (*)
Paraphénylènediamine (base d'oxydation benzénique)	0,648	-
Sulfate de 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	-	1,428
Résorcine (coupleur benzénique)	0,66	0,66
Support de teinture commun (***)	(***)	(***)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(\*) Exemple ne faisant pas partie de l'invention

(\*\*\*) Support de teinture commun :

- Ethanol 20,0 g
- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination
- 5 JAGUAR HP 60 par la société MAYHALL 1,6 g
- Alkyl ( $C_8-C_{10}$ ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de  
matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium  
(0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la  
société SEPPIC 8,0 g
- 10 - Monoéthanolamine q.s. pH = 9,5

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus contient la même quantité molaire de chacune des bases d'oxydation, à savoir  $6 \cdot 10^{-3}$  mole.

15

Au moment de l'emploi, chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

20 Chacun des mélanges résultant a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

25 Comme précédemment décrit pour les exemples 1 et 2 ci-dessus, la coloration a été évaluée dans le système MUNSELL, avant et après la teinture, au moyen d'un colorimètre CM2002 MINOLTA.

30 La puissance de la coloration a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous :

Tableau II

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant la teinture	Couleur des cheveux après la teinture	Puissance d la coloration			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
3 (*)	2,9 Y 5,9 / 1,5	9,3 YR 2,5 / 1,2	3,6	3,4	0,3	23,5
4 (*)	2,9 Y 5,9 / 1,5	2,5 YR 4,4 / 3,0	10,4	1,5	1,5	19,7

5 (\*) : Exemple ne faisant pas partie de l'invention.

Contrairement à ce qui a été démontré précédemment pour les exemples comparatifs 1 et 2, ces résultats montrent qu'en employant un système oxydant classique ne faisant pas partie de l'invention, comme par exemple ici du peroxyde d'hydrogène, le fait de remplacer un colorant benzénique par un colorant hétérocyclique (ici la paraphénylènediamine a été remplacée par la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine), ne permet pas d'augmenter la puissance des colorations obtenues.

#### 15 EXEMPLES 5 ET 6 COMPARATIFS

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	5 (*)	6
Dichlorhydrate de 2,5-diaminopyridine (base d'oxydation exclue de l'invention)	0,546	-
Sulfate de 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	-	0,714
Résorcine (couleur benzénique)	0,33	0,33
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 U.I / mg, commercialisée par la société Sigma	1,0	1,0
Acide urique	1,0	1,0
Support de teinture commun (**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(\*) Exemple ne faisant pas partie de l'invention

(\*\*) : Support de teinture commun :

5

il est identique à celui utilisé pour les exemples 1 et 2 ci-dessus.

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus contient la même quantité molaire de chacune des bases d'oxydation, à savoir  $3.10^{-3}$  mole.

10

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

15

Comme précédemment décrit pour les exemples 1 et 2 ci-dessus, la coloration a été évaluée dans le système MUNSELL, avant et après la teinture, au moyen d'un colorimètre CM2002 MINOLTA.

20

La puissance de la coloration a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III ci-dessous :

5

Tableau III

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant la teinture	Couleur des cheveux après la teinture	Puissance de la coloration			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
5 (*)	2,9 Y 5,9 / 1,5	4,8 YR 4,8 / 2,1	8,1	1,1	0,6	13,3
6	2,9 Y 5,9 / 1,5	10,0 R 4,7 / 2,6	12,9	1,2	1,1	18,2

(\*) : Exemple ne faisant pas partie de l'invention.

10

Ces résultats montrent qu'en présence du système oxydant Uricase/Acide urique, la composition tinctoriale prête à l'emploi de l'exemple 5 ne faisant pas partie de l'invention car contenant de la 2,5-diaminopyridine qui est une base d'oxydation pyridinique monocyclique exclue de l'invention conduit à une coloration nettement

15

moins puissante que la composition tinctoriale prête à l'emploi de l'exemple 6 conforme à l'invention et qui contient au moins un composé hétérocyclique conforme à l'invention, à savoir une base d'oxydation hétérocyclique qui est la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine.

20

#### EXEMPLES 7 A 13 DE TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :





(\*\*) : Support de teinture commun :

Il est identique à celui utilisé pour les exemples 1 et 2 ci-dessus.

- 5 Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs, naturels ou permanentés, pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.
- 10 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau IV ci-dessous.

Tableau IV

EXEMPLE	Nuance obtenue sur cheveux naturels	Nuance obtenue sur cheveux permanentés
7	Irisé doré	Irisé doré
8	Irisé	Irisé
9	Irisé cuivré	Irisé cuivré
10	Cendré doré	Cendré mat
11	Irisé intense	Irisé intense
12	Violine	Violine
13	Violet	Violet

## REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
5 cheveux, comprenant l'association d'au moins une base d'oxydation et d'au moins  
un coupleur, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié  
pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en  
présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, et que ladite base  
d'oxydation et/ou ledit coupleur est choisi parmi les composés hétérocycliques à  
10 l'exclusion des composés pyridiniques monocycliques.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxydo-  
réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale,  
microbiologique ou biotechnologique.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la ou les  
oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids  
total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 20 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la ou les  
oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total  
de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le donneur  
25 (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 est choisi parmi l'acide urique et ses  
sels.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,01 à 20 % en  
30 poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les dérivés pyrimidiniques sont choisis parmi la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, les dérivés pyrazolopyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolopyrimidiniques sont choisis parmi la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino  
20 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-  
25 éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

30

11. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazoliques sont choisis parmi le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl

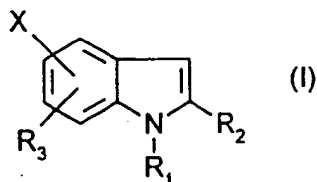
pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

15 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

20 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques sont choisis parmi les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés indoliques sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , mon- ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont l'amine est mono ou

5 disubstituée par un groupement alkyle en  $C_1-C_4$  ;

$R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

$R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyle ;

X représente un radical hydroxyle ou  $NHR_4$  dans lequel  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ .

10

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les dérivés indoliques sont choisis parmi le 4-hydroxy indole, le 6-hydroxy indole, le 7-amino indole, le 6-amino indole, le 7-hydroxy indole, le 7-éthyl 6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino indole, le 4-amino indole, le 6-hydroxy 1-méthyl indole, le 5,6-dihydroxy indole, le

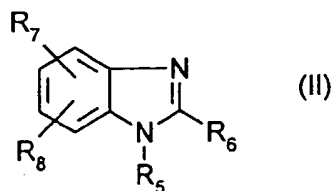
15 4-hydroxy 1-N-méthyl indole, le 4-hydroxy 2-méthyl indole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxypropyl) indole, le 1-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 5-méthyl indole, le 1-N-( $\gamma$ -diméthylaminopropyl) 4-hydroxy indole, et leur sels d'addition avec un acide.

20

17. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés indoliniques sont choisis parmi la 4-hydroxy indoline, la 6-hydroxy indoline, la 6-amino indoline, la 5,6-dihydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

18. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis parmi les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle,

5  $R_7$  représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

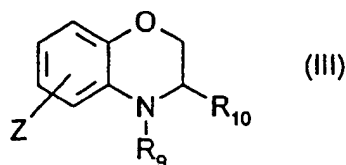
$R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1-C_4$  ;

sous réserve que :

- lorsque  $R_7$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
- 10 - lorsque  $R_7$  occupe la position 4, alors  $R_8$  occupe la position 7,
- lorsque  $R_7$  occupe la position 5, alors  $R_8$  occupe la position 6.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

20. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

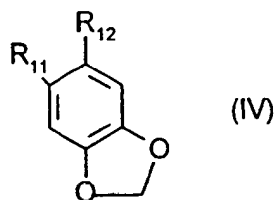
$R_9$  et  $R_{10}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

5     $Z$  représente un radical hydroxyle ou amino.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et  
10    leurs sels d'addition avec un acide.

22. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

$R_{11}$  désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino ou polyhydroxyalkyl( $C_2-C_4$ )amino,

20     $R_{12}$  désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ .

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino  
25    4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

24. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolo-azoliques sont choisis parmi :
- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - 5 - le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
  - le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
  - 10 - le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
  - le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

25. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés pyrrolo-azoliques sont choisis parmi :
- 15 - le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 26. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés imidazolo-azoliques sont choisis parmi :
- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
  - le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
  - 25 et leurs sels d'addition avec un acide.

27. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques sont choisis parmi :
- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - 30 - le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,



- le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,  
- 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,  
et leurs sels d'addition avec un acide.

5 28. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de pyrazolin-3,5-diones sont choisis parmi :

- la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,  
- la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,  
et leurs sels d'addition avec un acide.

10

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

15

30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

20 31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les orthophénylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, et leurs sels d'addition avec un acide et/ou au moins un  
25 coupleur additionnel choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les  
30 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

5 34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.

35 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une peroxydase.

10

36. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant

15

37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins

20 une base d'oxydation hétérocyclique telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1, 8 à 13 et 32 et/ou au moins un coupleur hétérocyclique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1, 14 à 30 et 32 et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au

25 moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

38. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que

30 définie dans la revendication 37 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 37.

2763841

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
national

FA 544688

FR 9706802

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	WO 94 00100 A (L'OREAL ;SAMAIN HENRI (FR); DUBIEF CLAUDE (FR))  * revendications *	1-7, 14-17, 31,36
Y	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA)  * page 2, ligne 1 - page 3, ligne 34; exemples *	1-7, 14-17, 31,36
E	WO 97 19999 A (NOVONORDISK AS ;AASLYNG DORRIT (DK); SOERENSEN NIELS HENRIK (DK);) * page 3, ligne 14 - page 4, ligne 20 * * page 9, ligne 15 - page 10, ligne 19 *	1,14
D,A	EP 0 310 675 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK ;YAMAHATSU SANGYO CO LTD (JP)) * exemples 1-6 *	1-7
A	YOSHIO TSUJINO ET AL.: "Hair coloring and waving using oxidases." J. SOC. COSMET. CHEM., vol. 42, juillet 1991 - août 1991, NEW YORK, pages 273-282, XP002055535 * le document en entier *	1
A	MASAHIRO AOKI ET AL.: "Significance of Uricase in Oxidase-Induced Coloring Reaction of p-Phenylenediamine." JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 61, 1996, EASTON, PA, pages 5610-5616, XP002055536 * le document en entier *	1
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 février 1998		McConnell, C
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.92 (P44C13)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**